

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

AJ

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-222219

(43)Date of publication of application : 30.08.1996

(51)Int.Cl. H01M 4/58
H01M 4/02
H01M 10/40

(21)Application number : 07-025069

(71)Applicant : YUASA CORP

(22)Date of filing : 14.02.1995

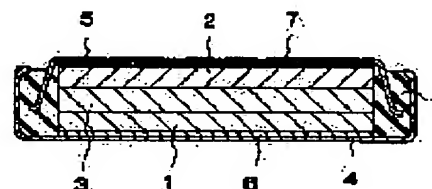
(72)Inventor : INAMASU TOKUO
KURIYAMA KAZUYA
IGUCHI TAKAAKI

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a nonaqueous electrolyte battery which has an excellent preserving property and large energy density, by covering a center layer which consists of a compound to store and discharge an alkaline metal, by a surface layer which consists of compound different from the center layer.

CONSTITUTION: The surface of a center layer consisting of compound which can store and discharge alkaline metal reversely is covered by a surface layer consisting of at least one sort of compound different from the center layer, to form a positive electrode active material. This positive electrode 1 is pressure contacted to a positive electrode can 4 attaching a positive electrode collector 6. On the other hand, a negative electrode 2 is pressure contacted to a negative electrode can 5 through a negative electrode collector 7. A nonaqueous electrolyte battery is formed by using the positive electrode 1, the negative electrode 2, electrolyte liquid, and a separator 3. The compound of the center layer of the positive electrode active material is made by oxide having at least the α -NaFeO₂ structure or oxide having a spinal structure. As compound to form the surface layer, metal oxide, boride, carbide, or the like is used.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

25.09.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision
of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(12) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-222219

(43) 公開日 平成8年(1990)8月30日

(51) Int. Cl.	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/58		H 0 1 M 4/58	
	4/02		4/02	C
	10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数 11 頁 1. (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平7-25069
(22) 出願日 平成7年(1995)2月14日

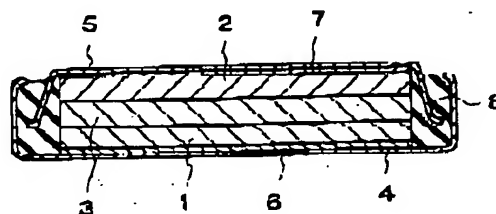
(71) 出願人 000000088
株式会社ユアサコーポレーション
大阪府高槻市城西町8番6号
(72) 発明者 稻益 徳雄
大阪府高槻市城西町8番6号 株式会社ユ
アサコーポレーション内
(72) 発明者 栗山 和哉
大阪府高槻市城西町8番6号 株式会社ユ
アサコーポレーション内
(72) 発明者 井口 隆明
大阪府高槻市城西町8番6号 株式会社ユ
アサコーポレーション内

(54) 【発明の名称】 非水電解質電池

(57) 【要約】

【目的】 保存特性に優れ、エネルギー密度の大きい長寿命の非水電解質電池を提供することを目的とする。

【構成】 アルカリ金属を可逆的に吸蔵放出可能な化合物からなる中心層と、中心層を構成する化合物とは異なる少なくとも一種以上の化合物からなる炭素層で形成されている正極活性物質を用いる非水電解質電池とすることで、上記目的を達成できる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルカリ金属を可逆的に吸蔵放出可能な化合物からなる中心層と、中心層を構成する化合物とは異なる少なくとも一種以上の化合物からなる表面層で形成されている正極活物質を用いることを特徴とする非水電解質電池。

【請求項2】 前記アルカリ金属を可逆的に吸蔵放出可能な化合物が、 $\alpha\text{-NaFeO}$ 、構造を有する酸化物又はスピネル構造を有する酸化物である請求項1記載の非水電解質電池。

【請求項3】 前記 $\alpha\text{-NaFeO}$ 、構造を有する酸化物が、 LiCoO 、である請求項2記載の非水電解質電池。

【請求項4】 前記 $\alpha\text{-NaFeO}$ 、構造を有する酸化物が、 LiNiO 、である請求項2記載の非水電解質電池。

【請求項5】 前記スピネル構造を有する酸化物が、 LiMn_2O_4 、である請求項2記載の非水電解質電池。

【請求項6】 前記表面層を形成する化合物が、金属酸化物又は金属複合酸化物である請求項1記載の非水電解質電池。

【請求項7】 前記表面層を形成する化合物が、ホウ化物である請求項1記載の非水電解質電池。

【請求項8】 前記表面層を形成する化合物が、炭化物である請求項1記載の非水電解質電池。

【請求項9】 前記表面層を形成する化合物が、窒化物である請求項1記載の非水電解質電池。

【請求項10】 前記表面層を形成する化合物が、ケイ化物である請求項1記載の非水電解質電池。

【請求項11】 前記表面層を形成する化合物が、単一金属又は合金である請求項1記載の非水電解質電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は非水電解質電池に関するもので、さらに詳しくはその正極活物質に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、高エネルギー密度化のために作動電圧が4V前後を示す活物質や長寿命化のために負極に炭素材料を用いる電池などが注目されている。長寿命化のため負極に炭素材料を用いる場合であっても、正極の作動電圧が高いものでなければ高エネルギー密度電池が得られにくいことから LiCoO_2 や LiNiO_2 等の、 LiMO_2 （MはMn、Co、Ni）を示される層状構造を有する酸化物または LiMn_2O_4 等の、 LiM_2O_4 （MはMn、Co、Ni）を示されるスピネル構造を有する酸化物が提案され、すでに一部実用化されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 上記のような $\alpha\text{-NaFeO}$ 、構造を有する酸化物、またはスピネル構造を有

する酸化物は、その表面が活性であるため、充電末期に表面で電解液の分解や、混入水分との反応により、自己放電することが知られている。例えば、電解液の分解ではガス発生が生じ電池の膨れや、電池内部抵抗の増大により機器の破損や十分な特性が得られないという問題が生じた。

【0004】 また、上記のようなアルカリ含有型の酸化物が水分によって分解した生成物は、強アルカリ性であり、電解液やバインダーを分解し充放電効率やサイクルによる容量の低下が起こる。この水分による強アルカリ生成反応は不可逆であり、一旦水分との反応が起これば、単なる水分除去では強アルカリ成分を除くことができない。その上、この問題を解決するには、水分管理を十分に行う必要があるが、その実施には電池組立工程を乾燥空気雰囲気で行う必要があり、コスト面につながる。

【0005】 一方、上記のような正極活物質は通常電子伝導性に乏しく、正極活物質以外にカーボンブラック等の導電剤を添加することが必要であった。したがって、電極の活物質充填密度を上げられず単位重量及び単位体積当たりの容量が低下するという問題もあった。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は上記問題点を鑑みてなされたものであって、その目的とするところは、保存特性に優れた、エネルギー密度の高い長寿命の非水電解質電池を提供することにある。

【0007】 上記課題について鋭意検討した結果、問題点を解決する手段として、アルカリ金属を可逆的に吸蔵放出可能な中心層化合物の表面を、電解液や水分に不活性で、かつ、電子伝導性、イオン伝導性を有するような表面層を形成する化合物で覆われた活物質を用いることで、上記のような問題が解決できることが分かった。ただし、本明細書で表記される表面層と、中心層化合物は単に別化合物を接触させた、例えば混合による付着とは異なる。

【0008】 また、本発明中でいうアルカリ金属を可逆的に吸蔵放出可能な化合物が、少なくとも $\alpha\text{-NaFeO}$ 、構造またはスピネル構造を有する酸化物であり、具体的には $\alpha\text{-NaFeO}$ 、構造またはスピネル構造を有する酸化物として、 LiNiO 、 LiCoO 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ 、 LiMn_2O_4 、等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0009】 表面層を形成する化合物が金属酸化物、金属複合酸化物、ホウ化物、炭化物、窒化物、ケイ化物、金属または合金であるり、具体的には、表面層を形成する金属酸化物、金属複合酸化物として CoO 、 CrO_2 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 In_2O_3 、 IrO_2 、 MnO_2 、 Mn_2O_3 、 MoO_3 、 NbO 、 NbO_2 、 OsO_2 、 PbO_2 、 ReO_2 、 ReO_3 、 RuO_2 、 LiTiO_2 、 TiO_2 、 Ti_2O_3 、 Ti_3O_4 、

10 【0015】この正極活物質を用いて次のようにしてコイン型リチウム二次電池を試作した。正極活物質とアセチレンブラックとポリテトラフルオロエチレン粉末とを重量比80:18:4で混合し、トルエンを加えて1分混練した。これをローラープレスにより厚み0.8mmのシート状に成形した。このローラープレスについては大気中で行った。この正極シートの充填率は94%であった。次にこのシートを直径16mmの円形に打ち抜き減圧下20℃で10時間熟処理し正極1を得た。正極1は正極集電体6の付いた正極缶4に圧着して用いた。負極2は、厚み0.3mmのリチウム箔を直径15mmの円形に打ち抜き、負極集電体7を介して負極缶5に圧着して用いた。エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの体積比1:1の混合溶剤にLiPF₆を1mol/l溶解した電解液を用い、セパレータ3にはポリプロピレン製微多孔膜を用いた。上記正極、負極、電解液及びセパレータを用いて直径20mm、厚さ1.6mmのコイン型リチウム電池を作製した。この電池をA1とする。

20 【0016】(実施例2)正極活性物質とアセチレンブラックとポリテトラフルオロエチレン粉末とを重量比で8:2:4で混合する以外は上記実施例1と同様にして電池を作製した。この電池をAとする。この電池に用いた正極シートの充填率は33%であった。

【0017】〔実施例2〕焼成後 TiO_2 微粉末を機械的エネルギーを与えて融合する代わりに、 TiH 、微粉末を融合すること以外は上記実施例1と同様にして電池を作製した。得られた正極活性物質の表面には、 TiB 、層が確認された。この電池をA3とする。

30 【0018】（実施例4）煅焼後 TiO₂ 微粉末を極極的にエネルギーを与えて融合する代わりに、TiC微粉末を融合すること以外は上記実施例1と同様にして電池を作製した。得られた正極物質量の表面には、TiC層が確認された。この電池をA4とする。

【0019】（実施例5）焼成後 $1rO_2$ 、微粉末を有機的エネルギーを与えて融合する代わりに、 TiN 微粉末を融合すること以外は上記実施例1と同様にして電池を作製した。得られた正極活性物質の表面には、 TiN 層が確認された。この電池をAとする。

【0020】（実施例6）焼成後 TiO_2 、微粉末を融媒
的エネルギーを与えて融合する代わりに、 TiSi 、微
粉末を融合すること以外は上記実施例1と同様にして電
池を作製した。得られた正極活物質の表面には、 TiSi
1) 層が確認された。この被布をA6とする。

【0021】（実施例7）焼成後FeO、微粉末を機械的エネルギーを与えて融合する代わりに、活物質焼成前にFe₂O₃を5重量%添加し、LiNiO₂表面に焼き付ける事以外は上記実施例1と同様にして電池を作製した。得られた正極活物質の表面には、Fe₂O₃の層が確認された。この電池をA7とする。

0 確認された。この電池をA7とする。

【0022】（実施例8）脱取後 IrO_2 微粉末を従来
的エネルギーを与えて融合する代わりに、活物質焼成
後、金を蒸着すること以外は上記実施例1と同様にして
電池を作製した。得られた正極活物質の表面には、Au
層が確認された。この電池をA9とする。

【0023】（比較例1）焼成後無処理のまま正極活物
質とすること以外は上記実施例1と同様にして電池を作
製した。この電池に用いた正極シートの充放率は35%
だった。

【0024】このようにして作製した電池A1～A9、*10

*B1を用いて充放電サイクル試験を行った。試験条件
は、充電電流3mA、充電終止電圧、電圧サイクル試験を行
った。試験条件は、充電電流3mA、充電終止電圧4.
2V、放電電流3mA、放電終止電圧3.0Vとした。
さらに、充電末状態で室温30日間保存し、その容量保
持率、及び電池の膨れを測定した。

【0025】これら作製した電池の充放電試験、及び容
量保持率の結果を表1に示す。

【0026】

【表1】

電池	1サイクル(mAh) 充電容量放電容量	10サイクル(mAh) 充電容量放電容量	容量保持 率(%)	膨れの有無
A1	66 64	62 62	95	無し
A2	66 63	60 60	92	無し
A3	63 61	60 60	94	無し
A4	63 60	58 58	96	無し
A5	64 62	59 59	94	無し
A6	64 62	58 58	94	無し
A7	63 62	59 59	94	無し
A8	63 63	59 59	96	無し
A9	64 62	60 59	96	無し
B1	52 45	35 34	70	有り

【0027】表1から分かるように本発明による電池A
1～A9は比較電池B1に比べて30日間保存後の容量
保持率が優れている。つまり、活物質の活性な表面が活
物質とは異なる化合物で覆われていることで、電解液や
電解液の混入水分との直接的な反応が抑えられた事が分
かる。また、30日間保存後の電池の膨れが見られない
ことで、充電末期に起こる電解液の分解が抑えられ、ガ
ス発生が起こらなかった事が伺える。また、電池A1～
A9は比較電池B1に比べて初期充放電容量が大きく、
充放電効率も優れている。また、10サイクル後の容量
の減少が小さかった。つまり、水との反応によって生じ
る強アルカリ性の分解生成物が抑制され、電解液やバイ
ンダーの分解が抑えられ、この結果充放電容量が大き
く、充放電効率やサイクル特性も向上したと考えられ
る。

【0028】またA1、A2、及びB1を比べると、充
放率が向上し、その結果充放電容量が増大することが分
かる。つまり、表面層が粒子間の電子伝導を助け、導電
剤なしでも十分な特性が得られ、単位体積当りの容量が
向上することが分かる。

【0029】なお、本発明は上記実施例に記載された活

※物質の出発原料、製造方法、正極、負極、電解質、セバ
レータ及び電池形状などに限定されるものではない。ま
た、負極に炭素材料を用いるものや、電解質、セバレー
タの代わりに固体電解質を用いるものなどにも適用可能
である。

【0030】

【発明の効果】本発明は上述の如く構成されているの
で、保存特性に優れ、エネルギー密度の大きい、長寿命
の非水電解質電池を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1に係るコイン型リチウム二次
電池の断面図である。

【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極
- 3 セバレータ
- 4 正極面
- 5 負極面
- 6 正極集電体
- 7 負極集電体
- 8 絶縁パッキング

【図1】

